

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Sakamoto, K. et al.

Serial No.: Herewith

Group Art Unit: TBD

Filed: March 1, 2002

Examiner: TBD

Title: METHOD FOR DISTILLING (METH)ACRYLIC ACID SOLUTION  
=====



SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT


Honorable Commissioner of Patents  
and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Enclosed is a copy of Japanese Priority Document No. 2001-80075 for the above-described application. Accordingly, the claim for priority under 35 U.S.C. § 119 is satisfied.

It is believed that no fee is required. If any additional fees are required, the Commissioner is authorized to charge Deposit Account No. 13-2165.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Diane Dunn McKay  
Reg. No. 34,586  
Attorney for Applicant

DATE: March 1, 2002

Mathews, Collins, Shepherd & Gould  
100 Thanet Circle, Suite 306  
Princeton, NJ 08540-3662  
(609) 924-8555

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JC879 U.S. PTO  
10/086931  
03/01/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-080075

[ST.10/C]:

[JP2001-080075]

出 願 人

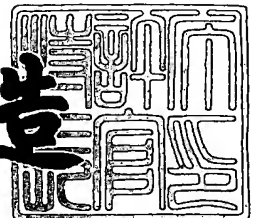
Applicant(s):

株式会社日本触媒

2002年 1月29日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3001904

【書類名】 特許願

【整理番号】 K0007190

【提出日】 平成13年 3月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 51/50

【発明の名称】 (メタ) アクリル酸溶液の蒸留方法

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社  
社日本触媒内

【氏名】 坂元 一彦

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会  
社日本触媒内

【氏名】 中原 整

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会  
社日本触媒内

【氏名】 松本 行弘

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会  
社日本触媒内

【氏名】 眞田 健次

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 株式会社日  
本触媒内

【氏名】 上岡 正敏

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代表者】 柳田 浩

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008291

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 (メタ) アクリル酸溶液の蒸留方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プロピレンおよび／またはアクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得られる混合ガス、あるいはイソブチレン、*t*-ブチルアルコールおよびメタクロレインから選ばれる少なくとも一種を分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得られる混合ガスを(メタ)アクリル酸捕集塔に導き、ここで捕集溶剤を用いて捕集し、次いで得られる(メタ)アクリル酸溶液から蒸留により(メタ)アクリル酸を回収するにあたり、該蒸留を下記条件下に行うことを特徴とする(メタ)アクリル酸溶液の蒸留方法。

(1)  $0^{\circ}\text{C} \leq |T_0 - T_1| \leq 30^{\circ}\text{C}$

ここで、 $T_0$ は蒸留塔に供給する原料液の温度であり、 $T_1$ は原料供給部の蒸留塔内の温度である。

【請求項 2】 蒸留塔に供給する原料液の温度( $T_0$ )の変動幅( $\Delta T_0$ )を $10^{\circ}\text{C}$ 以内にすることを請求項 1 記載の蒸留方法。

【請求項 3】 蒸留塔に供給する原料液を 2 以上に分割して供給する請求項 1 または 2 記載の蒸留方法。

【請求項 4】 捕集溶剤が水またはプロセス廃水であり、また共沸溶剤を用いて(メタ)アクリル酸と捕集溶剤とを共沸蒸留により分離し(メタ)アクリル酸を回収する請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の蒸留方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は(メタ)アクリル酸の蒸留方法に関し、詳しくはプロピレンおよび／またはアクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得られる混合ガス、あるいはイソブチレン、*t*-ブチルアルコールおよびメタクロレインから選ばれる少なくとも一種を分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得られる混合ガスを(メタ)アクリル酸捕集塔に導き、ここで捕集溶剤を用いて捕集し、次いで得られる(メタ)アクリル酸溶液から蒸留により(メタ)アクリル酸を回

収するにあたり、該蒸留における（メタ）アクリル酸の重合を効果的に防止して、長期にわたり安定して蒸留を行えるようにした方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

アクリル酸は、通常、プロピレンおよび／またはアクロレインを分子状酸素含有ガスを用いて接触気相酸化する酸化工程、この接触気相酸化により得られるアクリル酸含有ガスを水と接触させて捕集する捕集工程、およびこの捕集工程で得られるアクリル酸水溶液からアクリル酸を分離、回収する回収工程を経て製造されている。上記アクリル酸含有ガス中には酢酸、ギ酸、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドなどの副生物が含まれており、これらのなかでも酢酸の量が比較的多い。このため、高純度のアクリル酸を得るためには、酢酸を除去する必要があるが、アクリル酸中の酢酸を蒸留によって除去しようとする、と、蒸留温度が高くなり（酢酸の沸点118.1℃）、アクリル酸の重合が起こりやすくなる。また、アクリル酸と酢酸とは比揮発度が小さいため、単純に蒸留によって分離することは困難であるなどの問題がある。

## 【0003】

そこで、上記回収工程においては、アクリル酸水溶液から高純度のアクリル酸を分離、回収するために、すなわちアクリル酸を酢酸および水から分離し、実質的に酢酸および水を含まない高純度のアクリル酸を回収するために、アクリル酸水溶液を共沸分離塔に導き、ここで共沸溶剤の存在下に蒸留を行い、酢酸－水－共沸溶剤からなる三成分系の共沸蒸留を利用して、共沸分離塔の塔頂から酢酸、水および共沸溶剤の共沸混合物を留出させ、塔底からはアクリル酸を得る、いわゆる共沸脱水法が採用されている。酢酸、水以外の軽沸不純物はいずれも低沸点のため共沸蒸留によらなくても容易に除去することができる。

## 【0004】

しかし、上記共沸蒸留を行う蒸留塔（共沸分離塔）においては多数の成分が存在するためアクリル酸の重合が起こりやすく、生成したアクリル酸ポリマーの堆積によって共沸分離塔の長期連続運転が困難となる。

## 【0005】

上記のようなアクリル酸の重合を防止するために種々の重合防止剤の使用が提案されている。例えば、特開昭49-85016号公報には、ハイドロキノン、メトキノン（p-メトキシフェノール）、クレゾール、フェノール、t-ブチルカテコール、ジフェニルアミン、フェノチアジンおよびメチレンブルーから選ばれる少なくとも1種と、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅およびジブチルジチオカルバミン酸銅から選ばれる少なくとも一種と、分子状酸素とからなる重合防止剤が記載されている。

## 【0006】

しかし、本発明者らの検討によれば、これら重合防止剤を用いてもアクリル酸の重合を十分に防止することができない。すなわち、これら重合防止剤を通常の添加量で使用しても、十分な重合防止効果は得られず、蒸留中にポップコーンポリマーや粘性ポリマーが発生して、共沸分離塔を含む製造装置の長期連続運転が不可能となる。なお、十分な重合防止効果を得るために、重合防止剤を多量に使用することも考えられるが、多量に使用するのは経済的に不利であるほかに、装置の腐食、廃液の処理などの問題も生じて、その実用化は困難である。

## 【0007】

上記共沸分離塔での重合は、イソブチレン、t-ブチルアルコールおよびメタクロレインから選ばれる少なくとも一種を分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化してメタクリル酸を製造する際も同様に発生して問題となる。

## 【0008】

共沸分離に関して更に詳しく説明すると、例えば、特開平5-246941号公報には、共沸分離塔として1つの蒸留塔を用い、ここでアクリル酸水溶液を共沸蒸留し、塔頂から実質的に酢酸、水、共沸溶剤からなる混合物を留出させ、塔底から実質的に酢酸、水、共沸溶剤を含まない精製アクリル酸を回収する方法が記載されている。また、特開平10-120618号公報には、共沸脱水蒸留塔および酢酸分離蒸留塔の2つの蒸留塔を用い、共沸脱水蒸留塔からの塔底液を酢酸分離蒸留塔に導き、ここで再度蒸留して酢酸を分離することにより精製アクリル酸を得る方法が記載されている。そして、この方法においては、酢酸分離蒸留塔での酢酸の分離効率を高めるために、共沸脱水蒸留塔からの塔底液を冷却した

後、酢酸分離蒸留塔に導入することを行っている。しかし、この二塔蒸留法の場合も、共沸脱水蒸留塔における重合は不可避なものであり、その解決が望まれている。

#### 【0009】

共沸蒸留塔以外に重合が起こり易い蒸留工程としては、(メタ)アクリル酸溶液にアルデヒド処理剤を添加した後、該溶液を蒸留して精製アクリル酸を得るアルデヒド分離蒸留塔、(メタ)アクリル酸溶液より高沸点不純物を除去して塔頂より精製アクリル酸を得る高沸点物分離蒸留塔などが挙げられる。アルデヒド分離蒸留塔においてはヒドラジンヒドラードなどのアルデヒド処理剤が用いられるが、このようなアルデヒド処理剤または、アルデヒドと処理剤の反応物が存在する蒸留塔では(メタ)アクリル酸の重合が起こり易い。

#### 【0010】

特開平8-3099号公報には、p-フェニレンジアミン化合物、フェノール化合物、フェノチアジンからなる重合防止剤組成物を用いてアルデヒド処理剤存在下、(メタ)アクリル酸の蒸留時の重合を防止する方法が記載されている。

#### 【0011】

また、高沸点物分離蒸留塔では(メタ)アクリル酸が高温にさらされるため、(メタ)アクリル酸の重合が起こり易い。

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、(メタ)アクリル酸製造プロセスにおいて(メタ)アクリル酸溶液から蒸留により(メタ)アクリル酸を回収する際の該蒸留塔内での(メタ)アクリル酸の重合を効果的に防止し、この蒸留塔での蒸留を長期にわたり安定して行えるようにした方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らの研究によれば、次のことがわかった。(a) (メタ)アクリル酸捕集塔からの(メタ)アクリル酸溶液は、通常、一旦外気温度に曝された後、所定温度に加熱された蒸留塔内に供給される。このため、(メタ)アクリル酸溶液



温度とその供給部の蒸留塔内温度とには温度差があり、この温度差が大きいと、蒸留塔内で（メタ）アクリル酸溶液の部分凝縮や偏流が起こり、重合が発生しやすくなる。（b）（メタ）アクリル酸捕集塔からの（メタ）アクリル酸溶液温度には、通常、バラツキがある。また、（メタ）アクリル酸溶液を一旦中間タンクに貯蔵した後蒸留塔に供給するときも、滞留液量が一定でない場合には、（メタ）アクリル酸溶液温度にはバラツキが生じる。そして、（メタ）アクリル酸溶液温度にこのようなバラツキがある場合にも、（メタ）アクリル酸と捕集溶剤とを分離する蒸留塔や、上記のアルデヒド分離蒸留塔や、高沸点物分離蒸留塔などの塔内において（メタ）アクリル酸ので重合が発生しやすくなる。本発明者らは、これらの蒸留塔で蒸留を行う際、蒸留塔に供給する原料液の温度と原料供給部の蒸留塔内の温度との差を30℃以下とすることにより上述したような蒸留塔内での重合が抑制され、長期にわたり安定して蒸留が行えることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 1 4 】

## 【発明の実施の形態】

本発明の方法によれば、プロピレンおよび／またはアクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得られる混合ガス、あるいはイソブチレン、ｔ－ブチルアルコールおよびメタクロレインから選ばれる少なくとも一種を分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得られる混合ガスを（メタ）アクリル酸（アクリル酸または（メタ）アクリル酸）捕集塔に導き、ここで捕集溶剤を用いて捕集する。捕集溶剤としては、（メタ）アクリル酸の捕集に一般に用いられている溶剤を用いることができるが、通常、水またはプロセス排水が用いられる。

## 【 0 0 1 5 】

次に、（メタ）アクリル酸捕集塔で得られた（メタ）アクリル酸水溶液を次の蒸留塔に導き、ここで、通常、共沸溶剤を用いて（メタ）アクリル酸と捕集溶剤とを共沸分離する。なお、前記の二塔蒸留法の場合には、この蒸留塔は共沸脱水蒸留塔に相当する。共沸溶剤としては、この種の共沸蒸留に一般に用いられている溶剤を用いることができる。例えば、特開平5-246941号公報に記載の、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-

t-ブチルケトンおよび酢酸n-プロピルから選ばれる少なくとも一種とトルエン、ヘプタンおよびメチルシクロヘキサンから選ばれる少なくとも一種との混合溶剤を挙げることができる。

## 【0016】

本発明の方法によれば、(メタ)アクリル酸溶液の蒸留の際に原料液の温度を下記(1)の条件を満たすように調整して蒸留塔に供給する。

(1) 蒸留塔に供給する原料液の温度( $T_0$ )と原料液が供給される箇所の蒸留塔内温度( $T_1$ )との温度差(絶対値： $|T_0 - T_1|$ )が $30^{\circ}\text{C}$ 以内、好ましくは $20^{\circ}\text{C}$ 以内、より好ましくは $10^{\circ}\text{C}$ 以内である。

## 【0017】

上記原料液供給部の蒸留塔内温度は供給部の塔内温度を温度計で測定することにより容易に求めることができる。蒸留は通常多段式蒸留塔を用いて行われるので、原料液を供給する棚段(供給液段)の塔内温度を測定し、その温度をもって蒸留塔内温度とする。したがって、上記温度差を本発明で規定する範囲内に調整するには、蒸留塔内温度を測定した上で、蒸留塔に供給する原料液を適宜加熱または冷却すればよい。この加熱または冷却には、通常、熱交換器などが用いられる。

## 【0018】

本発明の方法においては、上記温度差を $30^{\circ}\text{C}$ 以内に調整するとともに、原料液温度( $T_0$ )の変動幅(バラツキ)を小さくするのが好ましい。具体的には、下記(2)の条件を満たすように調整するのがよい。

(2) 原料液最高温度( $t_1$ )と原料液最低温度( $t_2$ )との差( $t_1 - t_2$ ) (これを本発明では「原料液の温度( $T_0$ )の変動幅( $\Delta T_0$ )」という。)が $10^{\circ}\text{C}$ 以内、好ましくは $5^{\circ}\text{C}$ 以内、より好ましくは $3^{\circ}\text{C}$ 以内である。

## 【0019】

このように、原料液温度の変動幅( $\Delta T_0$ )を小さくすることにより蒸留塔内での重合をより効果的に防止することができる。なお、 $t_1$ および $t_2$ がともに前記の温度差の要件(1)を満たすことはいうまでもない。

## 【0020】

本発明の好適な態様によれば、

$$(1) \ 0^{\circ}\text{C} \leq |T_0 - T_1| \leq 3.0^{\circ}\text{C},$$

$$(2) \ 0^{\circ}\text{C} \leq \Delta T_0 \leq 1.0^{\circ}\text{C}$$

となるように原料液の温度を調整して蒸留塔に供給する。特に、

$$(1) \ 0^{\circ}\text{C} \leq |T_0 - T_1| \leq 1.0^{\circ}\text{C},$$

$$(2) \ 0^{\circ}\text{C} \leq \Delta T_0 \leq 3^{\circ}\text{C}$$

となるように原料液の温度を調整して蒸留塔に供給するのが好ましい。

#### 【0021】

さらに、原料液温度 ( $T_0$ ) を蒸留塔の塔底温度 ( $T_2$ ) より低く ( $T_0 < T_2$ ) するのが好ましい。蒸留塔の塔底温度を超える温度まで加熱した液を蒸留塔に供給する場合は、運転上必須な最高温度 (塔底温度) より厳しい環境が蒸留塔内に形成され、本発明の効果が最大限には発揮できなくなるからである。

次に、アクリル酸水溶液を例に挙げて具体的に説明するに、アクリル酸水溶液の共沸分離塔における蒸留条件 (定常状態) は通常次のとおりである。

操作圧力: 150 ~ 250 hPa

塔頂部温度: 45 ~ 55 $^{\circ}\text{C}$

アクリル酸水溶液供給部温度 (液供給部の蒸留塔内温度): 60 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$

塔底部温度: 100 ~ 110 $^{\circ}\text{C}$

還流比: 0.1 ~ 1.6

したがって、液供給部の蒸留塔内温度を 80 $^{\circ}\text{C}$ 、塔底部温度を 100 $^{\circ}\text{C}$  にすると、アクリル酸水溶液の温度を 50 $^{\circ}\text{C}$  以上 110 $^{\circ}\text{C}$  未満、好ましくは 60 $^{\circ}\text{C}$  以上 100 $^{\circ}\text{C}$  未満、より好ましくは 70 $^{\circ}\text{C}$  以上 90 $^{\circ}\text{C}$  未満に調整して共沸分離塔に供給する。また、この際、アクリル酸水溶液の温度の変動幅を 10 $^{\circ}\text{C}$  以内、好ましくは 5 $^{\circ}\text{C}$  以内、より好ましくは 3 $^{\circ}\text{C}$  以内に調整するのがよい。

#### 【0022】

アクリル酸の製造プロセスにおいては、アクリル酸水溶液を一旦中間タンクに貯蔵した後、共沸分離塔に供給することがよく行われている。この場合、アクリル酸水溶液の温度は常温付近にあるので、そのまま共沸分離塔に供給すると重合が起こりやすくなる。これに対し、本発明にしたがって熱交換器などによりアク

リル酸水溶液の温度を上記範囲に調整したあと、共沸分離塔に供給することにより重合を効果的に防止することができる。

【0023】

次に、アクリル酸のアルデヒド分離蒸留塔の例を具体的に説明する。該蒸留塔における蒸留条件（定常状態）は通常次のとおりである。

操作圧力：10～300 hPa

塔頂部温度：45～95℃

原料液供給部温度（液供給部の蒸留塔内温度）：45～100℃

塔底部温度：50～100℃

還流比：0.1～1.0

したがって、アルデヒド分離蒸留塔の原料液供給部の蒸留塔内温度を60℃、塔底部温度を62℃とすると、原料液の温度を30℃以上90℃未満、好ましくは40℃以上80℃未満、より好ましくは50℃以上70℃未満に調整しアルデヒド分離蒸留塔に供給する。また、この際、原料液の温度の変動幅を10℃以内、好ましくは5℃以内、より好ましくは3℃以内に調整するのがよい。

【0024】

次に、高沸点物分離蒸留塔の例を具体的に説明する。該蒸留塔における蒸留条件（定常状態）は通常次のとおりである。

操作圧力：10～400 hPa

塔頂部温度：45～110℃

原料液供給部温度（液供給部の蒸留塔内温度）：50～120℃

塔底部温度：70～190℃

還流比：0.5～5

したがって、高沸点物分離蒸留塔の原料液供給部の蒸留塔内温度を80℃、塔底部温度を90℃とすると、原料液の温度を50℃以上110℃未満、好ましくは60℃以上100℃未満、より好ましくは70℃以上90℃未満に調整し高沸点物分離蒸留塔に供給する。また、この際、原料液の温度の変動幅を10℃以内、好ましくは5℃以内、より好ましくは3℃以内に調整するのがよい。

【0025】

上記の各蒸留塔において原料液を蒸留塔に供給するにあたっては、この原料液を一括して導入しても、あるいは2以上に分割して導入してもよい。そして、この原料液の温度を前記条件(1)、または(1)、(2)を満たすように調整して、蒸留塔に導入する。

【0026】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、(メタ)アクリル酸溶液から蒸留により(メタ)アクリル酸を回収する際に、各蒸留塔内での重合を効果的に防止することができる。これにより、この蒸留塔を含む製造装置を長期にわたり安定して運転することができる。

【0027】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

【0028】

実施例1

50段のステンレス鋼製シーブトレイを段間隔147mmで内装し、塔頂部に留出管、還流液供給管および重合防止剤溶液供給管を備え、中央部(26段)に原料供給管を備え、塔底部に釜、塔底液抜き出し管および酸素供給管を備えた内径105mmの蒸留塔を用いてアクリル酸水溶液の共沸分離の連続運転を行った。

【0029】

供給原料としてプロピレンの接触気相酸化反応によって得られた水を30質量%および酢酸を2.5質量%含むアクリル酸水溶液を用い、共沸溶剤としてトルエンを用い、操作圧力170hPa、塔頂温度50℃、26段温度75℃、塔底温度100℃、還流比(単位時間当りの還流液の全モル数/単位時間当りの留出液の全モル数)を1.35、原料供給量を8.5リットル/時にして共沸分離運転を行った。この際、供給原料液の温度を70±1℃に保持しながら蒸留塔内へ導入した。

【0030】

重合防止剤としてはジブチルジチオカルバミン酸銅塩 1 0 p p m、ハイドロキノン 1 0 0 p p m、フェノチアジン 1 0 0 p p m（いずれも対アクリル酸蒸発蒸気量）を用い、いずれもトルエンに溶解して塔頂から導入した。また、酸素ガスを塔底部よりアクリル酸蒸発蒸気量に対して 0. 3 容量%供給した。

## 【 0 0 3 1 】

定常状態における塔底液抜き出し液組成は、アクリル酸 9 7 質量%、酢酸 0. 0 3 質量%、水 0. 0 2 質量%、その他 2. 9 5 質量%であった。なお、還流液は留出油相をリサイクルして用いた。

## 【 0 0 3 2 】

この条件にて 3 0 日間連続運転したところ常に安定した状態が得られ、運転停止後、蒸留塔内の点検を行った結果においても重合物の発生は全く認められなかった。

## 【 0 0 3 3 】

## 実施例 2

実施例 1 において、供給原料液の温度が 6 0 ~ 8 0 °C ( 7 0 ± 1 0 °C ) の範囲でバラつく条件において蒸留塔内へ導入した以外は実施例 1 と同様にしてアクリル酸水溶液の共沸分離の連続運転を行った。

## 【 0 0 3 4 】

この条件にて 3 0 日間連続運転したところ常に安定した状態が得られたが、運転停止後、蒸留塔内の点検を行った結果、塔内に少量の重合物の発生が認められた。

## 【 0 0 3 5 】

## 比較例 1

実施例 1 において、供給原料液の温度を 2 5 ± 1 °C の保持しながら蒸留塔内へ導入した以外は実施例 1 と同様にしてアクリル酸水溶液の共沸分離の連続運転を行った。

## 【 0 0 3 6 】

この条件にて運転を行ったところ、運転開始後 1 2 日目に塔内の圧損失が認められ運転を継続するのが困難になった。運転停止後、蒸留塔内の点検を行った結

果、塔内に多量の重合物の発生が認められた。

【0037】

実施例3（高沸点物分離蒸留塔の例）

50段のステンレス鋼製シーブトレイを段間隔147mmで内装し、塔頂部に留出管、還流液供給管および重合防止剤供給管を備え、塔底部に釜、原料供給管、塔底液抜き出し管および酸素供給管を備えた内径105mmの蒸留塔を用いてアクリル酸溶液の高沸点物分離蒸留を行った。

【0038】

供給原料としてプロピレンおよび／またはアクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得た混合ガスを捕集して、アクリル酸および、マレイン酸や酢酸等の副生物を含むアクリル酸水溶液とした後、該アクリル酸水溶液から共沸溶剤を用いて脱水するとともに軽沸点不純物を除去して得られた水分0.05質量%、マレイン酸0.5質量%、その他の高沸点不純物を含有するアクリル酸を用い10リットル／時の量で蒸留塔に供給した。この際、供給原料液の温度を $75 \pm 3^{\circ}\text{C}$ に保持しながら蒸留塔内へ導入した。操作圧力130hPa、塔底温度91℃、還流液量13.7リットル／時、留出液量9.1リットル／時、塔底抜き出し量0.9リットル／時の条件下で蒸留を実施した。

【0039】

重合防止剤としてはジブチルジチオカルバミン酸銅塩10ppmおよびメトキノン100ppm（対アクリル酸留出量）を還流液に添加溶解して塔頂より導入した。また、酸素を塔底よりアクリル酸留出量に対して0.3容量%供給した。

【0040】

定常状態における塔内抜き出し液の組成は、アクリル酸99.9質量%、水0.01質量%、マレイン酸1質量ppm以下、その他0.09質量%であった。

【0041】

この条件にて30日間連続運転したところ常に安定した状態が得られ、運転停止後、蒸留塔内の点検を行った結果においても重合物の発生は全く認められなかった。

【0042】

## 比較例 2

実施例 3 において、供給原料液の温度を  $25 \pm 3^{\circ}\text{C}$  に保持しながら蒸留塔内へ導入した以外は実施例 3 と同様にして高沸点物分離蒸留の連続運転を行った。この条件にて 30 日間連続運転を行った後、蒸留塔内の点検を行った結果、塔内に多量の重合物の発生が認められた。

## 【0043】

## 実施例 4 (アルデヒド分離蒸留塔の例)

50 段のステンレス鋼製シーブトレイを段間隔 147 mm で内装し、塔頂部に留出管、還流液供給管および重合防止剤溶液供給管を備え、塔底部に釜、原料供給管、塔底液抜き出し管および酸素供給管を備えた内径 105 mm の蒸留塔を用いてフルフラール 450 質量 ppm、アクロレイン 50 質量 ppm を含むアクリル酸溶液を原料液とするアルデヒド分離蒸留の連続実験を行った。原料液は蒸留塔内に供給される前に、該アクリル酸溶液に対して 500 質量 ppm のヒドラジンヒドラート (ヒドラジン 1 水和物) を添加し、常温にて原料液の滞留時間が 15 分になるように滞留槽を用いて連続抜き出し反応によるアルデヒド処理を施した。

## 【0044】

次いで、このアルデヒド処理後のアクリル酸溶液をアルデヒド分離蒸留塔の塔底部に 11 kg/時の速度で供給し、連続操作によるアルデヒド分離蒸留を行った。操作条件は操作圧 55 hPa、塔頂温度  $60^{\circ}\text{C}$ 、塔底温度  $63^{\circ}\text{C}$ 、還流比 0.5、塔頂からの留出量 10 kg/時、塔底からの抜き出し量は 1 kg/時とした。この際、供給原料液である上記アルデヒド処理後のアクリル酸溶液の温度を  $45 \pm 3^{\circ}\text{C}$  に保持しながら蒸留塔内へ導入した。なお、蒸留の際には、導入するアクリル酸に対して 150 ppm の p-メトキシフェノールを重合防止剤として還流液から添加し、かつ、アクリル酸留出量に対して 0.3 容量%の酸素を塔底より吹き込みながら蒸留を行った。

## 【0045】

留出液として得られた精製アクリル酸中のフルフラールの含有量は 0.2 質量 ppm、アクロレインの含有量は 0.1 質量 ppm 以下であった。



【0046】

この条件にて30日間連続運転したところ常に安定した状態が得られ、運転停止後、蒸留塔内の点検を行った結果においても重合物の発生は全く認められなかった。

【0047】

比較例3

実施例4において、供給原料液の温度を $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$ に保持しながら蒸留塔内へ導入した以外は実施例4と同様にしてアルデヒド分離蒸留の連続運転を行った。

【0048】

この条件にて運転を行ったところ、運転開始後20日目に塔内の圧損失が認められ運転を継続するのが困難になった。運転停止後、蒸留塔内の点検を行った結果、塔内に多量の重合物の発生が認められた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 (メタ)アクリル酸製造プロセスにおいて(メタ)アクリル酸溶液から蒸留により(メタ)アクリル酸を回収する際の該蒸留塔内での(メタ)アクリル酸の重合を効果的に防止し、この蒸留塔での蒸留を長期にわたり安定して行えるようにした方法を提供する。

【解決手段】 蒸留により(メタ)アクリル酸を回収するにあたり、該蒸留を下記条件下に行う。

$$(1) 0^{\circ}\text{C} \leq |T_0 - T_1| \leq 30^{\circ}\text{C}$$

ここで、 $T_0$ は蒸留塔に供給する原料液の温度であり、 $T_1$ は原料供給部の蒸留塔内の温度である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004628]

1. 変更年月日 2000年12月 6日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

氏 名 株式会社日本触媒